

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520081151633

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

多酸模板指导的炔银笼状化合物的
合成和表征

Synthesis and Characterization of POMs-Controlled
Silver Alkynyl Clusters

指导教师姓名: 王泉明 教 授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2 0 1 1 年 月

论文答辩时间: 2 0 1 1 年 月

学位授予日期: 2 0 1 1 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2011 年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用于本文规定。

本学位论文属于

1、保密（ ）在 年解密后适用于本授权书

2、不保密 ☒

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期：2011 年 月 日

导师签名：

日期 2011 年 月

目 录

摘要（中文）	I
摘要（英文）	III
第一章 绪论	1
1.1 炔银配合物概述	1
1.2 模板法指导化合物合成进展	3
1.2.1 球形模板	3
1.2.2 三角形模板	7
1.2.3 四面体形模板	7
1.3 模板法在炔银笼状化合物合成中的进展	8
1.4 多酸化学和银的配位化学	13
1.4.1 同多钼酸	14
1.4.2 同多钨酸	15
1.4.3 多酸和炔银化合物的反应	16
1.5 选题依据	18
第二章 实验部分	20
2.1 试剂	20
2.2 测试仪器	20
2.3 合成	21
2.4 晶体学数据	24
第三章 以钼多酸为前驱体合成炔银笼状化合物	27
3.1 引言	27
3.2 结果和讨论	27
3.2.1 晶体结构	27
3.2.2 X 射线粉末衍射模拟谱图和实验谱图对比	34
3.2.3 循环伏安法测配合物的电化学性质	35

3.2.4 配合物的核磁谱图	38
3.2.5 配合物的红外光谱	39
3.3 小结	39
第四章 以钨多酸为前驱体合成炔银笼状化合物.....	40
4.1 引言	40
4.2 结果和讨论	40
4.2.1 Ag_{24} 的晶体结构和讨论	40
4.2.2 Ag_{34} 的晶体结构和讨论	49
4.2.3 Ag_{39} 的晶体结构和讨论	58
4.2.4 Ag_{57} 的晶体结构和讨论	64
4.3 小结	69
第五章 全文工作总结和展望	70
参考文献	71
附录 I 在学期间发表论文	77
致 谢.....	78

Contents

Abstract(Chinese)	I
Abstract(English)	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Silver Alkynyl Compounds	1
1.2 Template-Controlled Synthesis	3
1.2.1 Spherical Templates	3
1.2.2 Triangular Templates	7
1.2.3 Tetrahedral Templates	7
1.3 Synthesis of Template-Controlled Silver Alkynyl Clusters	8
1.4 Coordination Chemistry of Silver Alkynyls and POMs	13
1.4.1 Polyoxomolybdates	14
1.4.2 Polyoxotungstates	15
1.4.3 The Synthesis of POMs and Silver Alkynyls	16
1.5 Research target	18
Chapter 2 Experiment	20
2.1 Reagent	20
2.2 Instrumentation	20
2.3 Synthesis	21
2.4 Crystal Data	24
Chapter 3 Silver Alkynyl Clusters Around Polyoxomolybdates	27
3.1 Introduction	27
3.2 Results and Discussion	27
3.2.1 Crystal Structures.....	27
3.2.2 Powder XRD Patterns.....	34
3.2.3 CV Spectra	35
3.2.4 NMR Spectra	38
3.2.5 IR Spectra	39
3.3 Summary	39

Chapter 4 Silver Alkynyl Clusters Around Polyoxotungstates.....	40
4.1 Introduction.....	40
4.2 Results and Discussion.....	40
4.2.1 Crystal Structures of Ag ₂₄ and Discussion.....	40
4.2.2 Crystal Structures of Ag ₃₄ and Discussion.....	49
4.2.3 Crystal Structures of Ag ₃₉ and Discussion.....	58
4.2.4 Crystal Structures of Ag ₅₇ and Discussion.....	63
4.3 Summary.....	69
Chapter 5 Summary and Outlook.....	70
References	71
Appendix Publications Based on Research Findings	78
Acknowledgement.....	79

摘要

在阴离子模板指导的合成反应中,阴离子的大小和形状决定着最后结构的连接方式,如:大环化合物,笼状化合物和螺旋化合物。与一般的阴离子相比较,多酸阴离子,可以以一定的基本单元构架出更复杂的结构,因此在尺寸和形状上存在多样性,同时也可以应用在催化、生物、发光等领域。

本文主要以 $[\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{CBu}^t)]_n$ 、三氟甲磺酸银(AgCF_3SO_3)、三氟醋酸银(AgCF_3CO_2)、四氟硼酸银(AgBF_4)等可溶性银盐以及2,2'-bpy等螯合配体为原料,通过改变多酸阴离子模板,可溶性银盐的阴离子和炔银配体种类来合成一系列炔银配合物,并研究影响它们结构的各种因素。通过单晶结构解析、元素分析、核磁谱图、红外光谱、X射线粉末衍射等手段对配合物的结构和组成进行表征。

本文主要有以下内容:

一、以钼多酸阴离子为前驱体的六十核的炔银笼状化合物的合成。这一反应不仅增加了炔银簇的核数,同时也在化合物中引入了新的氧化还原中心,银簇的物理化学性质发生很大的变化。

二、以钨多酸阴离子为模板的炔银笼状化合物的合成。通过研究发现,不同的抗衡离子对化合物的形成有着重要的影响。实验也表明,当改变前驱体的pH值,也会影响化合物的结构。当我们在反应中引入配体2,2'-联吡啶,可以得到第一个发光的炔银笼状化合物。相关表征证明,化合物中含有自由基。

关键词: 阴离子模板 多酸 炔银笼状化合物

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Anion templates play an important role in the formation of silver alkynyl clusters. In the synthesis of high-nuclearity silver clusters, the size and type of anion templates affect the nuclearity of the cluster formed, e.g. macrocyclic compounds, cage-cluster and spiral compounds. In comparison with simple anions, polyoxometalates (POMs) exhibit rich structural varieties and have potential applications in diverse areas, such as catalysis, biology, and luminescence.

Silver alkynyl complexes were synthesized by the reaction of $[\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{CBu}^t)]_n$, various soluble silver salts and 2,2'-bipy. Factors such as the kind of POMs-anionic templates, counter ions and ligands were found to have great effect on the structures of silver alkynyl complexes. The compounds were characterized by single crystal analysis, elemental analysis, IR, X-ray powder diffraction (XRD), and NMR.

This paper consists of two parts:

I Giant silver alkynyl cages with sixty silver (I) ions clustering around polyoxometalate templates. The advantages of employing a clusterlike POM anion as a template lie not only in increasing the nuclearity of silver clusters but also in introducing new redox centers that can profoundly affect the physical properties of the cluster.

II Silver alkynyl cages were synthesized by employing polyoxotungstates as templates. We found that different counter ions and pH values have important influence. We have obtained the first luminescent silver alkynyl clusters by introducing 2, 2'-bipy in the reaction. some spectra have proved that the compound contains free radicals.

Keyword: Anion templates; POMs; Silver alkynyl cage compounds;

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

对币金属炔化物的研究已经有半个世纪的历史了，随着研究的深入，人们发现币金属炔化物中存在弱的金属与金属作用，往往还具有光学性质，结构也很独特，在很多领域都有潜在应用。

在币金属炔化物的发展过程中，人们的对炔金和炔铜化合物的了解相对成熟许多，由于炔银配合物在有机溶剂中的溶解性能不好，并且对光很敏感，使得人们对炔银化合物的研究远少于对炔金和炔铜的研究。Thomas C.W. Mak 等人^[1-24]合成的大量的包裹 $(C\equiv C)^{2-}$ 的银的笼状化合物，在炔银配合物中占有相当的数量，这些不同形状和核数的炔银笼状化合物中所包裹的 $(C\equiv C)^{2-}$ 数量也不相同。

下面我们将对炔银化合物的发展进行简单的总结。

1.1 炔银配合物概述

多数 $[Ag(C\equiv CR)]_n$ 化合物为聚合物，溶解性很差。但是，当取代基 R 为丁基或更高级的烷基时， $[RC\equiv CAg]_n$ 可溶于一些非极性溶剂。研究发现，炔银化合物可与可溶性的银盐，如： $AgBF_4$ 、 $AgOTf$ 等发生化学反应，在溶液中解聚得到带状或笼状化合物。

Zhong-Ning Chen 等人^[25, 26]通过引入磷配体，合成很多具有很好发光性质的炔银化物。这种化合物多数通过 $\mu_3-\eta^1(\sigma)$ 模式配位，其合成方法可分为一下三类：1，用 $dppm$ 这一类双磷配体作为桥联配体，和双核金属配合物在碱性条件下进行反应^[25, 27-30]；2，使用不同的取代基炔，或者改变磷配体进行反应^[30, 25]；3，用硝酸银、炔在碱性条件下反应，最终得到三核炔银化合物^[31]。

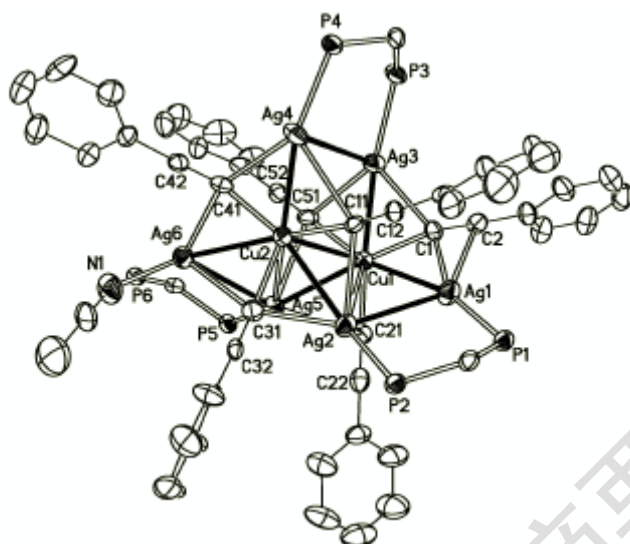


图1.1 $[\text{Ag}_6\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_3(\text{C}\equiv\text{CPh})_6(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ 的晶体结构

Mei-Li Chen 在炔银、可溶性银盐的溶液中引入含氮配体 2,2'-联吡啶，得到一系列多核的炔银化合物^[32]。实验中发现，叔丁基炔银 $[\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{CBu}^t)]_n$ 可以以多种比例溶解于可溶性银盐，并研究了反应比例、阴离子的配位能力对配合物结构的影响。

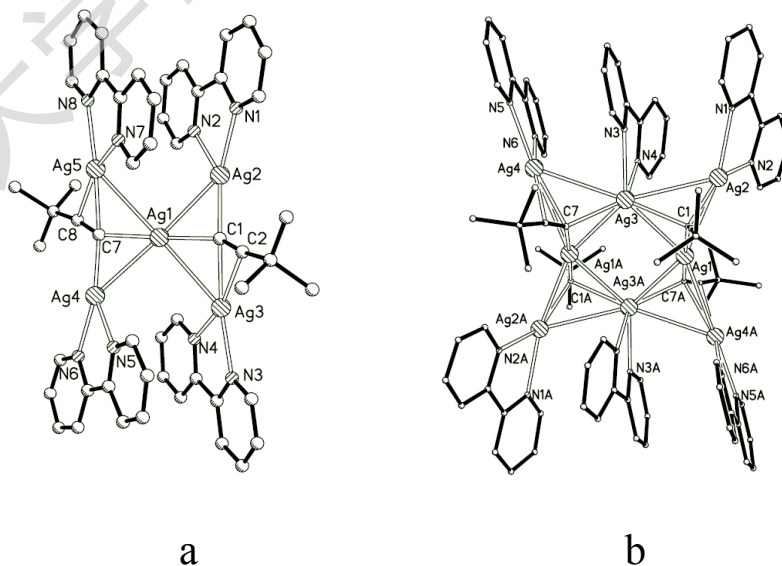


图1.2 Ag_5 和 Ag_8 的晶体结构图

研究发现可溶性银盐的阴离子的配位能力、反应比例均会影响配位物的结

构；它们常温下在甲醇中发的光均来自配体 2,2'-联吡啶。

1.2 模板法指导化合物合成进展

Busch 认为化学模板就是对原子进行自组装，从而达到一种特定的原子间的连接方式^[33]。模板又被分为两种类型：热力学模板和动力学模板，但是在很多动力学控制的反应中，模板即是动力学模板也是热力学模板。

金属阳离子作为模板控制反应的研究已经有几十年的历史了，早在1974年，化学家们就开始利用金属离子的尺寸大小及亲水性来合成冠醚和穴状化合物。由于阴离子的扩散能、pH敏感性和相对高的溶剂自由能^[34]等性质，限制了其作为模板的发展。然而阴离子尺寸多样化、构型多变的特点使其近20年越来越多的被关注，作为模板指导化合物的合成也方兴未艾。

1998 年，Mingos^[35]等人用含有取代基的炔合成了含有卤素离子模板的笼状的炔银配合物，这也是第一个含有阴离子模板的炔银化合物，但在随后的十年的时间里，阴离子模板法合成银簇的研究就进入了停滞阶段。直到 2008 年，本课题组合成了一系列的以简单阴离子模板合成了炔银笼状化合物^[36-38]，开启了阴离子模板控制合成炔银簇合物的新进程，并引起了广泛的关注。

根据简单阴离子的外形，我们将其分为几大类，主要包括：球形、三角形和三角双锥形等，下面我们将从外形对阴离子模板的发展进行概述。

1.2.1 球形模板

由于卤素阴离子简单的球状对称和多样的半径(由氟的 1.33Å 到碘的 2.20Å)，使得这类化合物成为了简单的多功能模板试剂，指导一系列有机和金属有机的自组装，Hawthorne 等在 1991 年报道了如图 1.5 所示的第一例以氯离子为模板的化合物^[39]。

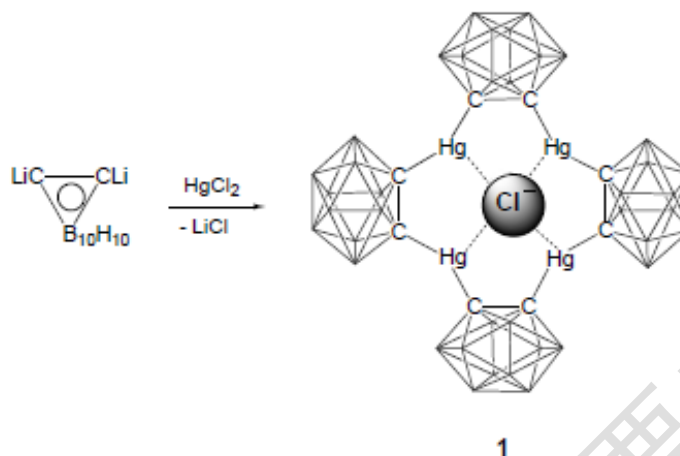
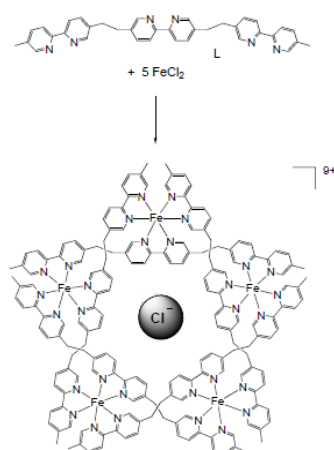


图1.3 四核汞化合物的合成与结构

在氯离子存在的情况下锂化物与氯化汞反应得到4核汞的化合物，在碘离子存在的情况下最终产物的结构与图1.5中化合物结构类似，不同的是碘离子位于四个汞形成的平面上，距此平面约有1.25Å。此后，卤素离子被广泛用于合成金属大环化合物。

Lehn^[40, 41]等人利用卤素为模板合成了5核和6核的环状螺旋化合物，研究表明，配体L与FeCl₂反应先形成一个线性的螺旋化合物，在氯离子的作用下，在慢慢的转化成环状的螺旋化合物，反应过程和结构如下图1.6所示。

图1.4 $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$ 的合成

Zheng 等人近来报道了以卤素离子为模板的一系列多核镧系金属大环化合

物的合成^[42, 43]。当卤素离子是氯离子或溴离子时，镧系元素高氯酸盐通过络氨酸控制的水解可形成多核的氢氧根镧系化合物，其通式为 $[\text{Ln}_{15}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_5\text{-X})]^{24+}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{Ln}=\text{Eu}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Eu}$)，结构如下图 1.7 所示：

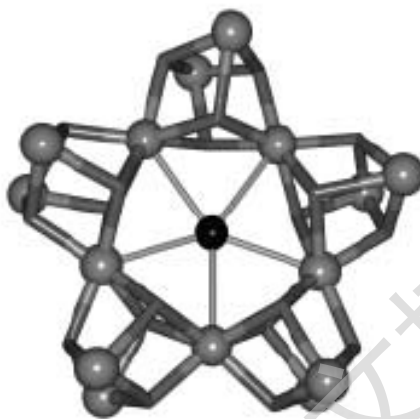


图1.5 $[\text{Ln}_{15}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_5\text{-Cl})]^{24+}$ 的结构

上图中的五角形结构是由五个立方烷 $[\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{8+}$ 的结构单元组成，中间卤素离子与金属中心的距离比相应的卤素离子和金属的半径和要长，故两者间主要是静电作用。当卤素离子是碘离子时，所得到的氢氧根镧系化合物的通式为 $[\text{Ln}_{12}(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{I})_2]^{18+}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Er}$)，与 Hawthorne 等所制备的以碘离子为模板的汞化合物很类似，化合物是由四方形环状结构组成。

除了静电作用，氢键在有阴离子模板参与的反应中也起到了很大的作用。Wright 等人利用氢键的相互作用，合成以一系列以卤素离子为模板的大环化合物^[44]，其主要框架为 $[\{\text{P}(\mu\text{-NBu}')_2\}(\mu\text{-NH})]_n$ ，如下图 1.8 所示：

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库